

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003077529
PUBLICATION DATE : 14-03-03

APPLICATION DATE : 03-09-01
APPLICATION NUMBER : 2001265244

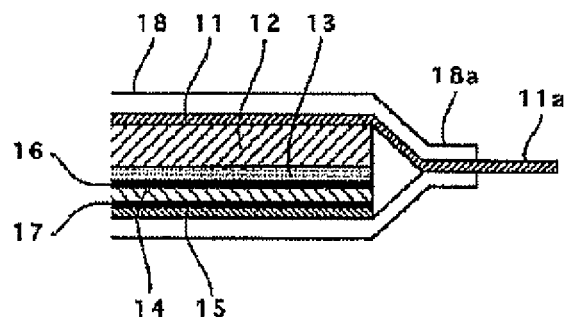
APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : YONEZU IKURO;

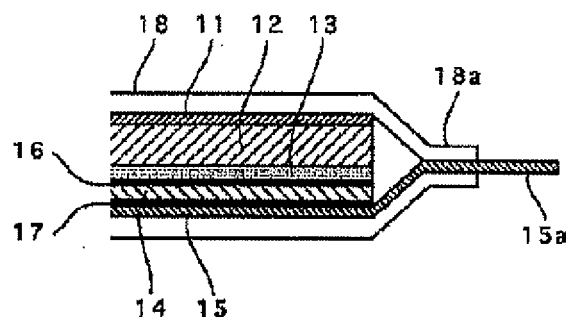
INT.CL. : H01M 10/36 H01M 4/02 H01M 4/04
H01M 4/38 H01M 4/62 H01M 6/18

TITLE : LITHIUM BATTERY AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY

(A)



(B)



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium battery and a lithium secondary battery each using silicon or an alloy mainly containing silicon for a negative electrode active material and an ion conductive solid electrolyte as an electrolyte, each having sufficient charge/discharge capacity and charge/discharge cycle property.

SOLUTION: Each of the lithium battery and the lithium secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode and the ion conductive solid electrolyte. Silicon or the alloy mainly containing silicon is used for the negative electrode active materials 2, 14 and a first mixture layer 16 is formed of the active material containing a component contained in the solid electrolyte, on an interface where the negative electrode active material and the solid electrolyte contact each other.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-77529

(P2003-77529A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/36		H 0 1 M 10/36	A 5 H 0 2 4
4/02		4/02	D 5 H 0 2 9
4/04		4/04	A 5 H 0 5 0
4/38		4/38	Z
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-265244(P2001-265244)

(22) 出願日 平成13年9月3日 (2001.9.3)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 樽井 久樹

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 米津 育郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100087572

弁理士 松川 克明

最終頁に続く

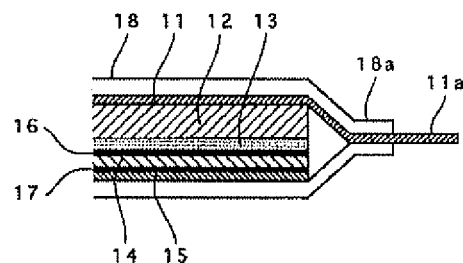
(54) 【発明の名称】 リチウム電池及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

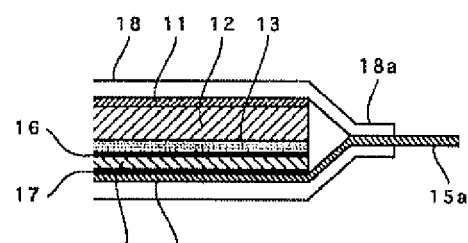
【課題】 負極の活物質にシリコン又はシリコンを主体とする合金を用いると共に、電解質としてイオン導電性の固体電解質を用いたリチウム電池及びリチウム二次電池において、十分な充放電容量及び充放電サイクル特性が得られるようにする。

【解決手段】 正極と、負極と、イオン導電性の固体電解質とを有するリチウム電池及びリチウム二次電池において、負極の活物質2, 14にシリコン又はシリコンを主体とする合金を用い、この負極の活物質と固体電解質3, 13とが接触する界面に、上記の活物質に固体電解質に含まれる成分が含有された第1混合層16を形成した。

(A)



(B)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、イオン導電性の固体電解質とを有するリチウム電池において、負極の活物質にシリコン又はシリコンを主体とする合金を用い、この負極の活物質と固体電解質とが接触する界面に、上記の活物質に固体電解質に含まれる成分が含有された第1混合層が形成されてなることを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 請求項1に記載したリチウム電池において、上記の負極の活物質が薄膜状に形成されて固体電解質と接触していることを特徴とするリチウム電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載したリチウム電池において、上記の負極の活物質におけるシリコンが、非晶質又は微結晶構造であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載したリチウム電池において、上記の第1混合層は、負極の活物質中に固体電解質に含まれる成分が拡散されて固溶されていることを特徴とするリチウム電池。

【請求項5】 請求項1～4の何れか1項に記載したリチウム電池において、上記の第1混合層に含まれる固体電解質の成分の濃度が負極側に向かって減少する濃度勾配を有していることを特徴とするリチウム電池。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項に記載したリチウム電池において、上記の第1混合層の厚みが0.1 μm 以上であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項7】 請求項1～6の何れか1項に記載したリチウム電池において、負極の活物質と固体電解質とが接触する界面が凹凸形状であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項8】 請求項1～7の何れか1項に記載したリチウム電池において、上記の固体電解質が、シリコンを含む無機固体電解質であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項9】 請求項1～8の何れか1項に記載したリチウム電池において、上記の負極は、上記の活物質が集電体上に薄膜状に形成され、負極の活物質と集電体とが接触する界面に、上記の活物質に集電体に含まれる成分が含有された第2混合層が形成されてなることを特徴とするリチウム電池。

【請求項10】 請求項1～9の何れか1項に記載したリチウム電池が二次電池であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正極と、負極と、イオン導電性の固体電解質とを有するリチウム電池及びリチウム二次電池に係り、特に、負極の活物質にシリコン又はシリコンを主体とする合金を用いると共に、電解質としてイオン導電性の固体電解質を用いたリチウム電池及びリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の1つとして、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力のリチウム電池及びリチウム二次電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このようなリチウム電池及びリチウム二次電池においては、正極や負極に用いられる活物質の種類により、充放電電圧、充放電サイクル特性、保存特性等の電池特性が大きく左右される。

【0004】そして、負極の活物質にリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度を有する電池を得られるが、充放電を繰り返して行くと、負極においてリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0005】このため、負極に、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫等を用いたリチウム二次電池が報告されており[*Solid State Ionics*, 113-115, p57(1998)]、特に、シリコンは理論容量が大きく、高い電池容量を持つリチウム二次電池が得られるとして、特開平10-255768号公報等において、負極の活物質にシリコンを用いたリチウム二次電池が提案されている。

【0006】しかし、負極の活物質にリチウムと合金化するシリコン等を用いたリチウム二次電池の場合、充放電に伴って負極の活物質が大きく膨張、収縮し、この体積変化に伴って、負極の活物質が微粉化して集電特性が悪くなり、十分なサイクル特性が得られないという問題があった。

【0007】また、従来のリチウム電池においては、電解質として、一般に有機溶媒にリチウム塩からなる溶質を溶解させた非水電解液が用いられているが、このような非水電解液は一般に可燃性であり、安全性の面で問題があり、またこの非水電解液が漏液したり、非水電解液の溶媒が正極や負極と反応して電池の特性が低下する等の問題があった。

【0008】このため、近年においては、電解質として、イオン導電性の固体電解質を用いることが検討されている。

【0009】しかし、イオン導電性の固体電解質を用いたリチウム電池の場合、電極と固体電解質との接触が十分ではなくてイオン伝導性が悪くなり、十分な充放電容量が得られないという問題があり、さらに上記のように負極の活物質にリチウムと合金化するシリコン等を用いた場合、充放電に伴う負極の活物質の体積変化によって、固体電解質との接触性がさらに低下し、充放電サイクル特性も悪くなるという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、負極の活物質にシリコン又はシリコンを主体とする合金を用いると共に、電解質としてイオン導電性の固体電解質を用い

たりチウム電池及びリチウム二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、シリコン又はシリコンを主体とする合金を用いた負極の活物質と固体電解質との接触性を高めて、十分な充放電容量が得られるようにすると共に、充放電を繰り返した場合に、負極の活物質の体積変化によって固体電解質との接触性が低下するのを防止し、十分な充放電サイクル特性が得られるようにすることを課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極と、イオン導電性の固体電解質とを有するリチウム電池及びリチウム二次電池において、負極の活物質にシリコン又はシリコンを主体とする合金を用い、この負極の活物質と固体電解質とが接触する界面に、上記の活物質に固体電解質に含まれる成分が含有された第1混合層を形成するようにしたのである。

【0012】そして、このように負極の活物質と固体電解質とが接触する界面に、負極の活物質に固体電解質に含まれる成分が含有された第1混合層を形成すると、負極の活物質と固体電解質との密着性が高まり、イオン伝導性が向上して十分な充放電容量が得られるようになると共に、充放電を繰り返した場合に、負極の活物質の体積変化によって固体電解質との接触性が低下するの抑制されて、十分な充放電サイクル特性が得られるようになる。

【0013】ここで、負極の活物質に用いるシリコンには、結晶構造の違いにより、非晶質シリコン、微結晶シリコン、多結晶シリコン、単結晶シリコンが存在するが、この発明においては、非晶質シリコン及び微結晶シリコンを使用することが好ましい。

【0014】なお、非晶質シリコンは、ラマン分光分析において非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークが検出される一方、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されないものである。また、微結晶シリコンは、ラマン分光分析において結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークとの両方が実質的に検出されるものであり、微結晶シリコンは結晶領域と非晶質領域とから実質的に構成されるものである。一方、多結晶シリコン及び単結晶シリコンは、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが検出される一方、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されないものである。

【0015】そして、上記のように負極の活物質に非晶質シリコンや微結晶シリコンを用いると、負極の活物質と固体電解質とが接触する界面において、固体電解質に含まれる成分が上記の活物質中に拡散して固溶され、固体電解質の成分の濃度が負極側に向かって減少する濃度

勾配を有する第1混合層が形成されるようになる。

【0016】ここで、負極の活物質と固体電解質とが接触する界面に、上記のような第1混合層が形成されると、負極の活物質と固体電解質との密着性がさらに高まると共にイオン伝導性がさらに向上し、より高い充放電容量が得られるようになると共に、充放電を繰り返した場合に、負極の活物質の体積変化によって固体電解質との接触性が低下するの抑制されて、さらに優れた充放電サイクル特性が得られるようになる。また、上記のように第1混合層において、固体電解質に含まれる成分が上記の活物質中に固溶された状態になると、金属間化合物を形成する場合のように、充放電によって固体電解質に含まれる成分と活物質とが分離されて密着性が低下するということなく、さらに優れた充放電サイクル特性が得られるようになる。但し、第1混合層は、上記のようなものに限定されず、固体電解質に含まれる成分を上記の活物質中に含有させるようにして別個に設けることも可能である。

【0017】なお、このように負極の活物質と固体電解質とが接触する界面に第1混合層を設けるにあたり、その厚みが薄いと、負極の活物質と固体電解質との密着性を十分に高めることができなくなるため、第1混合層の厚みを $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上にするのが好ましい。

【0018】また、負極の活物質に用いるシリコンを主体とする合金としては、シリコン中に周期律表の IIIa 族、IVa 族、Va 族、VIa 族、VIIa 族、VIII 族、Ib 族 (Cu を除く。)、IIb 族の少なくとも1種の元素がドーピングされたものを用いることができ、具体的には、スカンジウム (Sc)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、テクネチウム (Tc)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、カドミウム (Cd)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、金 (Au)、水銀 (Hg) 及びランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu) からなるランタノイド系元素をドーピングされたものを用いることができる。特に、VIII 族、Ib 族、IIb 族の元素である鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀は、シリコン中への拡散係数が高いため、これらの元素をドーピング

させることが好ましく、より好ましくは、コバルト、亜鉛、鉄、ジルコニウム、ニッケル、銀、マンガンから選択される元素、さらに好ましくは、コバルト、亜鉛、鉄、ジルコニウム、ニッケルから選択される元素をドーピングさせるようにする。なお、このような元素はシリコン中に固溶された状態で存在することが好ましい。

【0019】そして、上記のような元素をシリコン中に含有させると、充放電反応に伴ってシリコンが膨張収縮するのが抑制され、充放電を繰り返した場合に、負極の活物質の体積変化によって固体電解質との接触性が低下するのが一層抑制されて、さらに優れた充放電サイクル特性が得られるようになる。

【0020】また、上記のような元素をシリコン中に含有させるにあたり、その量が多くなり過ぎると、活物質中におけるシリコンの量が少なくなって充放電容量が低下する一方、その量が少ないと、充放電反応に伴ってシリコンが膨張収縮するのを抑制する効果が十分に得られなくなるため、活物質中における上記の元素の量を、0.1～30重量%の範囲にすることが好ましく、より好ましくは1～20重量%の範囲になるようにする。

【0021】また、負極の活物質と固体電解質とが接触する界面に上記のような第1混合層を設けるにあたり、この界面が凹凸形状であると、充放電反応に伴う活物質の膨張収縮による応力が緩和され、負極の活物質と固体電解質とが安定して接触するようになり、さらに優れた充放電サイクル特性が得られるようになる。

【0022】ここで、負極の活物質と固体電解質とが接触する上記の界面における凹凸が小さいと、上記のような効果が十分に得られないため、界面における算術平均粗さRaが0.1μm以上であることが好ましく、さらに好ましくは1μm以上である。なお、算術平均粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められるものである。また、充放電反応に伴う活物質の膨張収縮による応力が適切に緩和されるようにするためには、活物質の厚みが上記の算術平均粗さRaよりも大きいことが好ましい。

【0023】また、この発明において使用する固体電解質については特に限定されず、一般に使用されている固体電解質を用いることができるが、上記の第1混合層を介して負極の活物質との密着性が向上されるように、シリコンを含むリチウムイオン伝導性の無機固体電解質を用いることが好ましい。

【0024】そして、シリコンを含むリチウムイオン伝導性の無機固体電解質としては、硫化物や酸化物からなる無機固体電解質を用いることができる。

【0025】ここで、シリコンを含む硫化物からなる無機固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 又はこの $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ と、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ や $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ や $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ との化合物からなる硫化物ガラス さらにこの硫化物ガラスに Li 、

I 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 Li_3PO_4 、 Li_2O 、 Li_3BO_3 、 I 、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 を添加したものを用いることができる。

【0026】また、シリコンを含む酸化物からなる無機固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 又はこの $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ と、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ や $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ や $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ との化合物からなる酸化物ガラス、さらにはこの酸化物ガラスに、 Li 、 I 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 Li_3PO_4 、 Li_2O 、 Li_3BO_3 、 I 、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 、 Li_3N を添加したものを用いることができる。

【0027】また、この発明において、上記の負極としては、前記の活物質が集電体上に薄膜状に形成されたものを用いることができ、このような負極の場合、負極の活物質と集電体とが接触する界面にも、上記の活物質に集電体に含まれる成分が含有された第2混合層を形成することが好ましい。

【0028】そして、このように負極の活物質と集電体とが接触する界面に、負極の活物質に集電体に含まれる成分が含有された第2混合層を形成すると、負極の活物質と集電体との密着性も高まり、イオン伝導性が向上して十分な充放電容量が得られるようになると共に、充放電を繰り返した場合に、負極の活物質の体積変化によって集電体との接触性が低下するのも抑制されて、十分な充放電サイクル特性が得られるようになる。

【0029】ここで、上記の集電体としては、負極の活物質中に拡散される材料で構成されたものを用いることが好ましく、例えば、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステンから選択される少なくとも1種の材料で構成されたものを用いることが好ましい。

【0030】また、この発明において、正極に用いる活物質としては、従来より一般に使用されているリチウムを吸蔵、放出できる遷移金属酸化物等を用いることができ、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 等のリチウムを含有していない金属酸化物を用いることができる。

【0031】

【実施例】以下、この発明のリチウム二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例におけるリチウム二次電池の場合、充放電サイクル特性が向上されることを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明におけるリチウム電池及びリチウム二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0032】(実施例1) この実施例においては、負極における負極集電体として、厚みが18μm、表面の算術平均粗さRaが約2μmになった電鍍銅箔を用いる上

うにした。なお、表面の算術平均粗さ R_a については、触針式表面形状測定器（日本真空技術社製：Dektak ST）を用い、測定距離を2.0mmに設定して測定した。

【0033】そして、上記の電解銅箔からなる負極集電体の上にスパッタリング法により厚みが約4 μ mになった非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した。

【0034】ここで、電解銅箔からなる負極集電体の上に非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成するにあたっては、反応室中の圧力を0.01Pa以下に調整した後、スパッタガスとしてアルゴンガスを流量20sccmで導入し、上記の負極集電体を100℃に加熱すると共に、反応室中の圧力が0.05Paになるように調整した。そして、上記の負極集電体に直流高圧電源から負のバイアスを印加し、逆スパッタによって負極集電体の表面をクリーニングした後、ターゲットに単結晶シリコンウエハを用い、直流高圧電源から2kWの電力を作用させて高圧電界を励起し、そのグロー放電によるプラズマによってターゲットの単結晶シリコンウエハをスパッタリングし、上記の負極集電体の上に非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した。

【0035】そして、このように電解銅箔からなる負極集電体の上に非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した後、その界面を透過型電子顕微鏡で観察すると共に、二次イオン質量分析法（SIMS）により構成元素の濃度分布を調べたところ、負極活物質の非晶質シリコン中に負極集電体におけるCuが拡散されて固溶され、厚みが0.8 μ m程度になった第2混合層が存在しており、またこの第2混合層においては、Cuの濃度が非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜側に向かって減少する濃度勾配を有していた。

【0036】次に、上記のようにして負極集電体の上に形成した非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜の上に、スパッタリング法により Li_2S-SiS_2 中に $LiPO_4$ が含有された厚みが0.8 μ mの固体電解質の薄膜を形成した。

【0037】ここで、上記の非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜の上に上記の固体電解質の薄膜を形成するにあたっては、反応室中の圧力を0.01Pa以下に調整した後、スパッタガスとしてアルゴンガスを流量20sccmで導入し、上記の負極集電体を100℃に加熱すると共に、反応室中の圧力が0.05Paになるように調整した。そして、ターゲットに Li_2S と SiS_2 と $LiPO_4$ と $LiCoO_2$ とが57:37:6の重量比になった焼結体を用い、高周波電源から300Wの高周波電力を作用させて電界を励起し、そのグロー放電によるプラズマによってスパッタリングし、上記の負極活物質の薄膜の上に、 Li_2S-SiS_2 中に $LiPO_4$ が含有された固体電解質の薄膜を形成した。

【0038】そして、このように非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜の上に固体電解質の薄膜を形成した後、その界面を透過型電子顕微鏡で観察すると共に、二次イオン質量分析法（SIMS）により構成元素の濃度分布を調べたところ、負極活物質の非晶質シリコン中に固体電解質に含まれるSが拡散されて固溶され、厚みが0.2 μ m程度になった第1混合層が存在しており、またこの第1混合層においては、固体電解質に含まれるSの濃度が負極側に向かって減少する濃度勾配を有していた。

【0039】次いで、上記のように電解銅箔からなる負極集電体の上に、非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜と、 Li_2S-SiS_2 中に $LiPO_4$ が含有された固体電解質の薄膜とが順々に形成されたものを、直径1.7mmになるように打ち抜いて用いるようにした。

【0040】一方、正極においては、 Li_2CO_3 と $CoCO_3$ とを、 $Li:Co$ の原子比が1:1となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径1.7mmの金型でプレスし加圧成形した後、空気中において800℃で24時間焼成し、 $LiCoO_2$ の焼成体を得た。そして、この $LiCoO_2$ の焼成体を乳鉢で粉碎し、平均粒径が20 μ mになった $LiCoO_2$ 粉末を得た。

【0041】そして、上記の $LiCoO_2$ 粉末を80重量部、導電剤としてのアセチレンブラックを10重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンを10重量部の割合で混合し、直径1.7mmの金型でプレスし加圧成形して、アルミニウム箔からなる正極集電体の上にペレット状になった正極層を作製した。

【0042】次いで、このようにペレット状になった正極層において、正極集電体と反対側の面に、上記の負極活物質の薄膜の上に固体電解質の薄膜を形成する場合と同様にして、スパッタリング法により Li_2S-SiS_2 中に $LiPO_4$ が含有された厚みが0.5 μ mの固体電解質の薄膜を形成した。

【0043】また、ポリマー電解質として、ポリエチレンオキシドを30 μ m以下の厚さに引き伸ばし、これを直径1.7mmに切り抜いたものを用いるようにした。

【0044】そして、図1に示すように、上記のように負極集電体1の上に非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜2と Li_2S-SiS_2 中に $LiPO_4$ が含有された固体電解質の薄膜3とを積層させたものと、正極集電体4の上に正極層5と固体電解質の薄膜6とを積層させたものとの間に、上記のポリマー電解質7を挟んだ状態で、これらを正極缶8aと負極缶8bとで形成される電池ケース8内に収容させ、正極集電体4を正極缶8aに接続させる一方、負極集電体1を負極缶8bに接続させ、この正極缶8aと負極缶8bとを絶縁パッキン9によって電気的に絶縁させて、コイン型になったリチウム二次電池を得た。

【0045】（実施例2）この実施例においては、上記

の実施例1における電解銅箔からなる負極集電体の上に負極活物質の薄膜を形成するにあたり、プラズマCVD法によって、厚みが約4 μm になった微結晶シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、コイン型になったリチウム二次電池を得た。

【0046】ここで、電解銅箔からなる負極集電体の上に微結晶シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成するにあたっては、反応室中の圧力を0.01Pa以下に調整した後、水素(H_2)ガスを流量100sccmで導入し、高周波電源によって高周波電界を作用させ、これによるプラズマにより上記の負極集電体の表面をクリーニングした。その後、原料ガスのシラン(SiH_4)ガスを流量10sccmで導入すると共に、キャリアガスの水素(H_2)ガスを流量200sccmで導入し、上記の負極集電体を120℃に加熱すると共に、反応室中の圧力が10Paになるように調整し、高周波電源から550Wの高周波電力を作用させ、そのグロー放電によるプラズマによって上記の原料ガスを分解し、上記の負極集電体の上に微結晶シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した。

【0047】なお、このようにして電解銅箔からなる負極集電体の上に微結晶シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した後、その界面を透過型電子顕微鏡で観察すると共に、二次イオン質量分析法(SIMS)により構成元素の濃度分布を調べたところ、負極活物質の微結晶シリコン中に負極集電体におけるCuが拡散されて固溶され、厚みが0.8 μm 程度になった第2混合層が存在しており、またこの第2混合層においては、Cuの濃度が微結晶シリコンからなる負極活物質の薄膜側に向かって減少する濃度勾配を有していた。

【0048】また、この微結晶シリコンからなる負極活物質の薄膜の上に、上記の実施例1の場合と同様にして固体電解質の薄膜を形成した場合において、その界面を透過型電子顕微鏡で観察すると共に、二次イオン質量分析法(SIMS)により構成元素の濃度分布を調べたところ、負極活物質の微結晶シリコン中に固体電解質に含まれるSが拡散されて固溶され、厚みが0.2 μm 程度になった第1混合層が存在しており、またこの第1混合層においては、固体電解質に含まれるSの濃度が負極側に向かって減少する濃度勾配を有していた。

【0049】(比較例1)この比較例においては、負極集電体として、圧延させて厚みが18 μm 、表面の算術平均粗さRaが0.1 μm になったタンタル箔を用い、このタンタル箔からなる負極集電体の表面に、上記の実施例1の場合と同様にして、非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成し、この非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜の上に固体電解質の薄膜を設けないようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、コイン型になったリチウム二次電池を得た。

【0050】ここで、このようにタンタル箔からなる負極集電体の上に非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した場合において、その界面を透過型電子顕微鏡で観察すると共に、二次イオン質量分析法(SIMS)により構成元素の濃度分布を調べたところ、負極活物質の非晶質シリコン中に負極集電体におけるTaが拡散されておらず、第2混合層が形成されていなかった。

【0051】次に、上記のようにして作製した実施例1、2の各リチウム二次電池を、25℃の温度条件において、100 μA の電流で負極容量が2000mAh/gとなるまで充電し、また比較例1のリチウム二次電池においては、負極容量が2000mAh/gまで充電されなかったため、4.2Vまで充電し、その後、100 μA の電流で放電終止電圧が2.75Vになるまで放電し、これを1サイクルとして10サイクルの充放電を繰り返して行い、各リチウム二次電池における1サイクル目の容量Q1に対する10サイクル目の容量Q10の容量維持率(%)を下記の式により求め、その結果を下記の表1に示した。

【0052】

$$\text{容量維持率}(\%) = (Q10/Q1) \times 100$$

【0053】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
容量維持率(%)	99	96	24

【0054】この結果、上記の実施例1、2の各リチウム二次電池は比較例1のリチウム二次電池に比べて、10サイクル目の容量維持率が著しく大きくなっており、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0055】(実施例3)この実施例においては、正極集電体として、厚みが30 μm 、表面の算術平均粗さRaが約0.2 μm になったアルミニウム箔を用い、このアルミニウム箔の上の2.5cm×2.5cmの領域に、マスクを用いてスパッタリング法により厚みが30 μm になった LiCoO_2 からなる正極活物質の薄膜を形成する一方、正極活物質の薄膜が形成されていないアルミニウム箔の面に正極タブを取り付けた。

【0056】ここで、アルミニウム箔の上にスパッタリング法により LiCoO_2 からなる正極活物質の薄膜を形成するにあたっては、アルミニウム箔を基板ホルダに保持させて反応室内にセットし、この反応室中の圧力が0.01Pa以下になるまで排気した後、スパッタガスとしてアルゴンガスを流量20sccmで導入し、アルミニウム箔を400℃に加熱し、反応室中の圧力が0.05Paになるように調整した。そして、アルミニウム箔に直流高圧電源から負のバイアスを印加し、逆スパッ

タによってアルミニウム箔のクリーニングを行った後、直流高圧電源から2kWの電力を作用させて高圧電界を励起し、そのグロー放電によるプラズマによってターゲットの LiCoO_2 焼結体をスパッタリングし、上記のアルミニウム箔の上に LiCoO_2 を30 μm 堆積させた後、このアルミニウム箔の温度を600℃まで上昇させて2時間熱処理を行い、 LiCoO_2 からなる正極活物質の薄膜を形成した。

【0057】次に、このように形成された LiCoO_2 からなる正極活物質の薄膜の上において同じ2.5cm×2.5cmの領域に、マスクを用いてスパッタリング法により、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 中に LiPO_4 が含有された厚みが2 μm の固体電解質の薄膜を形成した。

【0058】ここで、 LiCoO_2 からなる正極活物質の薄膜の上に上記の固体電解質の薄膜を形成するにあたっては、上記のようにしてアルミニウム箔の上に正極活物質の薄膜を形成した後、反応室中の圧力を0.01Pa以下に調整した後、スパッタガスとしてアルゴンガスを流量20sccmで導入し、上記のアルミニウム箔を100℃に加熱すると共に、反応室中の圧力が0.05Paになるように調整した。そして、ターゲットに Li_2S と SiS_2 と LiPO_4 と LiCoO_2 とが50:35:15の重量比になった焼結体を用い、高周波電源から300Wの高周波電力を作用させて電界を励起し、そのグロー放電によるプラズマによってスパッタリングし、上記の正極活物質の薄膜の上に、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 中に LiPO_4 が含有された固体電解質の薄膜を形成した。

【0059】次いで、このように形成された固体電解質の薄膜の上における2cm×2cmの領域に、マスクを用いてスパッタリング法により、厚みが約2 μm になった非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した。

【0060】ここで、固体電解質の薄膜の上に非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成するにあたっては、反応室中の圧力を0.01Pa以下に調整した後、スパッタガスとしてアルゴンガスを流量20sccmで導入し、上記のようにして固体電解質の薄膜が形成されたアルミニウム箔を100℃に加熱すると共に、反応室中の圧力が0.05Paになるように調整した。そして、ターゲットに単結晶シリコンウエハを用い、直流高圧電源から2kWの電力を作用させて高圧電界を励起し、そのグロー放電によるプラズマによってターゲットの単結晶シリコンウエハをスパッタリングし、上記の固体電解質の薄膜の上に非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した。

【0061】また、このように固体電解質の薄膜の上に非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜を形成した後、その界面を透過型電子顕微鏡で観察すると共に、二次イオン質量分析法(SIMS)により構成元素の濃度

分布を調べたところ、負極活物質の非晶質シリコン中に固体電解質に含まれるSが拡散されて固溶され、厚みが0.2 μm 程度になった第1混合層が存在しており、またこの第1混合層においては、固体電解質に含まれるSの濃度が負極側に向かって減少する濃度勾配を有していた。

【0062】そして、このように形成された非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜の上において同じ2cm×2cmの領域に、マスクを用いてスパッタリング法により、厚みが2 μm になった銅の薄膜からなる負極集電体を形成した後、この負極集電体の上に負極タブを取り付けた。

【0063】ここで、負極活物質の薄膜の上に銅の薄膜からなる負極集電体を形成するにあたっては、反応室中の圧力を0.01Pa以下に調整した後、スパッタガスとしてアルゴンガスを流量20sccmで導入し、上記のようにして負極活物質の薄膜が形成されたアルミニウム箔を100℃に加熱すると共に、反応室中の圧力が0.05Paになるように調整した。そして、直流高圧電源から2kWの電力を作用させて高圧電界を励起し、そのグロー放電によるプラズマによってターゲットに用いた銅板をスパッタリングし、上記の負極活物質の薄膜の上に銅の薄膜からなる負極集電体を形成した。

【0064】また、このように非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜の上に銅の薄膜からなる負極集電体を形成した後、その界面を透過型電子顕微鏡で観察すると共に、二次イオン質量分析法(SIMS)により構成元素の濃度分布を調べたところ、負極活物質の非晶質シリコン中に負極集電体の銅が拡散されて固溶され、厚みが1.2 μm 程度になった第2混合層が存在しており、この第2混合層においては、負極集電体の銅の濃度が負極側に向かって減少する濃度勾配を有していた。

【0065】次に、図2(A)、(B)に示すように、上記のようにアルミニウム箔からなる正極集電体11の上に、 LiCoO_2 からなる正極活物質の薄膜12と、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 中に LiPO_4 が含有された固体電解質の薄膜13と、非晶質シリコンからなる負極活物質の薄膜14と、銅の薄膜からなる負極集電体15とが順々に形成され、上記の固体電解質の薄膜13と負極活物質の薄膜14との間に第1混合層16が形成されると共に、負極活物質の薄膜14と負極集電体15との間に第2混合層17が形成されたものを、不活性ガス雰囲気中において、アルミニウムシートの両面を樹脂で被覆したラミネート体からなる外装体18内に収容させ、正極集電体1に取り付けられた正極タブ11a及び負極集電体15を取り付けられた負極タブ15aをそれぞれ外装体18の封口部18aから取り出すようにして外装体18を封口し、図3に示すようなカード型のリチウム二次電池を作製した。

【0066】そして、このようにして作製した実施例3

のリチウム二次電池についても、上記の実施例1、2の各リチウム二次電池の場合と同様にして、10サイクル目の容量維持率(%)を求めたところ、容量維持率が98%になっており、比較例1のリチウム二次電池に比べて、10サイクル目の容量維持率が著しく大きくなっており、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0067】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明においては、正極と、負極と、イオン導電性の固体電解質とを有するリチウム電池及びリチウム二次電池において、負極の活物質にシリコン又はシリコンを主体とする合金を用い、この負極の活物質と固体電解質とが接触する界面に、上記の活物質に固体電解質に含まれる成分が含有された第1混合層を形成するようにしたため、負極の活物質と固体電解質との密着性が高まり、イオン伝導性が向上して十分な充放電容量が得られるようになると共に、充放電を繰り返した場合に、負極の活物質の体積変化によって固体電解質との接触性が低下するものも抑制されて、優れた充放電サイクル特性が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1、2において作製したリチ

ウム二次電池の概略断面図である。

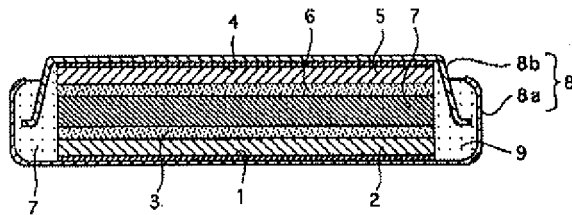
【図2】この発明の実施例3において作製したリチウム二次電池の概略拡大断面図である。

【図3】上記の実施例3において作製したリチウム二次電池の概略斜視図である。

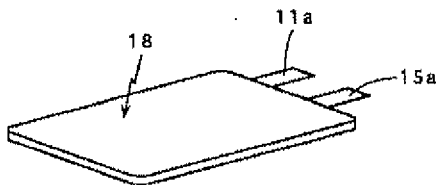
【符号の説明】

- 1 負極集電体
- 2 負極活物質の薄膜
- 3 固体電解質の薄膜
- 4 正極集電体
- 5 正極層
- 6 固体電解質の薄膜
- 7 ポリマー電解質
- 8 電池ケース
- 11 正極集電体
- 12 正極活物質の薄膜
- 13 固体電解質の薄膜
- 14 負極活物質の薄膜
- 15 負極集電体
- 16 第1混合層
- 17 第2混合層
- 18 外装体

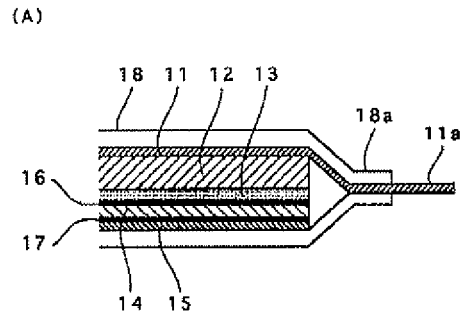
【図1】



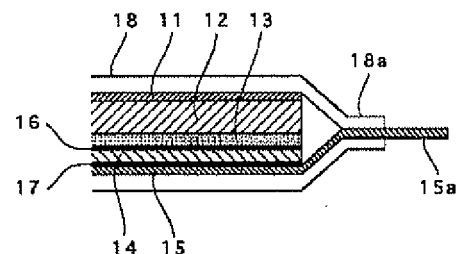
【図3】



【図2】



(B)



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード (参考)
H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18	A

F ターム (参考) 5H024 AA01 AA11 CC03 DD15 EE01
FF11 HH04 HH13
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AL11
AM12 BJ03 BJ04 BJ12 DJ07
DJ14 DJ16 DJ17 EJ01 HJ04
5H050 AA07 AA08 BA07 BA15 CA05
CA08 CA09 CB11 DA03 DA04
DA13 EA01 EA02 EA11 EA15
FA02 FA17 FA18 FA19 GA22
HA04